

## 明細書

## 発明の名称

皮革、毛皮等の皮製品加工用素材、皮製品、並びにその皮製品加工用素材及び皮

## 5 製品の製造方法

## 技術分野

本発明は、哺乳類、鳥類、爬虫類等の動物の天然の皮革や毛皮等の皮製品加工用素材及びそのような皮革や毛皮等の皮製品、並びにそのような皮製品加工用素材及

10 び皮製品の製造方法に関する。

## 背景技術

従来より、鹿革、牛革、羊革、豚革等の哺乳類動物、ワニ、トカゲ、ヘビ等の爬虫類、エミュー、ダチョウ等の鳥類の様な動物から採取される天然の皮革や毛皮は、種々の皮革製品や毛皮製品等の素材として用いられているが、近年では合成皮革の製造技術の発達により、皮革製品全般の価格が低廉化しているため、天然皮革製品の需要が低迷している。

しかし、合成皮革の製造技術が発達しても、手ざわり感などの皮革の持つ風合いや素材としての物性は、天然皮革製品は合成皮革製品に比べてはるかに優れています。また、合成皮革製品よりも高級感のある皮革製品として需要価値を有しています。また、天然皮革製品は、特有の匂いを有しており、これが製品の高級感をより高める効果がある。その一方で、この匂いを嫌う消費者もあり、これが購買者層の拡張を妨げる要因ともなっている。従って、芳香成分や消臭成分を付与することによって、特有の匂いを抑えた天然皮革製品も市販されている。さらには、製品としての付加価値を付けるため、抗菌性、防黴性、防虫性等の成分を付与した製品も市販されている。このような各種成分は、従来では湿式含浸法や塗装法で溶剤に溶かした状態で直接付着させる方法や、各種成分をマイクロカプセルに内包させ、バインダーとともに

スプレーコーティングして付着させる等の方法で皮革素材に具備させている。

しかしながら、これらの方法は、単に皮革の表面に各種の成分を付着させることしかできず、芳香、抗菌等の効果は一時的に奏させるにすぎない。すなわち、皮革の原料である皮（原皮）は一般に銀層、中床、床等からなる特有の組織構造からなり、上記のような各種成分を組織の内部まで浸透させるのは容易ではない。また、マイクロカプセルの場合には、カプセルをつぶす等の余分な作業も必要となる。さらに、湿式含浸法や塗装法で成分を直接付着させた場合には、皮革が通気性を失い、さらに耐久性も低下する。従って天然皮革の優れた物性が失われることによって、皮革製品としての優れた品質が損なわれるとともに、製品価値が著しく損なわれる

こととなる。

一方、上記のような哺乳類、爬虫類、鳥類等の原皮から皮革を製造する場合、先ず、これらの動物類から皮を剥ぐ剥皮工程を実施し、次に皮の防腐処理を行う仕立て工程を実施した後、仕立て処理された皮に、鞣し工程を施すことによって皮革が製造される。さらに、上記鞣し工程は、仕立て処理された皮に含有されている保存用の食塩を除去するための水づけ工程と、皮に残留している動物由来の油脂分を除去する脱脂工程と、脱脂後に乾燥させて清掃した皮に新たに合成油脂成分を注入するなめし工程と、その後に、皮の柔軟性と風合いを持たせるための加脂工程とからなる。加脂工程では、図 11 に示すように、なめし処理を施したなめし済皮を、加脂剤を分散した加脂油水溶液に浸漬した後（含浸工程）、皮に注入された余分な水分を除去して乾燥する（乾燥工程）。加脂剤としては、市販の動物皮用の加脂用合成油脂が用いられる。このような乾燥工程を経て鞣し革（皮革）が製造されることとなるのである。

しかし、上記のような従来の皮革の製造工程では、鞣し工程の一部である加脂工程において加脂剤成分を分散させた水溶液を用いており、処理後に大量の廃液が発生していた。このため、環境汚染防止の目的で廃液の無害化処理を実施する必要があった。また、加脂剤成分を注入した後、余剰の水分を除去するために皮を乾燥処理しなければならず、熱によって再び風合いを失うとともに、皮の優れた物性を失

うことになり、皮革製品としての優れた品質が損なわるとともに、製品価値が著しく損なわれる結果を招いていた。

## 発明の開示

5 本発明は、上述のような問題点を解決するためになされたもので、天然の皮革等の物性、皮革製品等としての品質を何ら低下させることなく、且つ芳香性、抗菌性等の各種有効成分の効能を長期間保持させることができる、皮革、毛皮等の皮製品及び皮製品加工用素材を提供することを目的とする。

本発明は、このような目的を達成するために、皮革、毛皮等の皮製品加工用素材、  
10 皮製品、並びにその皮製品加工用素材及び皮製品の製造方法としてなされたものである。ここで、皮製品加工用素材とは、鞣し工程がすでに完了しており、所望の形状に加工して皮製品を製作する前の段階の素材であり、その素材の形態は特に問わないものの、一般にはシート状の形態のものである。

本発明の皮革、毛皮等の皮製品加工用素材としての特徴は、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分、又は加脂剤等の油脂成分を、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させたことである。ここで、上記有効成分や油脂成分は、鞣し工程を完了したいわゆる鞣し革の状態で高圧流体を媒体として皮の組織及び纖維内に浸透させることができ、また鞣し工程完了前の皮原料の段階で高圧流体を媒体として浸透させることもできる。芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分等の有効成分は、主として鞣し工程を完了した、いわゆる鞣し革の状態で高圧流体を媒体として浸透され、加脂剤等の油脂成分は、主として鞣し工程完了前の皮原料の段階で高圧流体を媒体として浸透される。特に、加脂剤は、鞣し工程における加脂工程で浸透される。従って、「動物の皮の組織及び纖維内に浸透させた」とは、これらのいずれの場合をも含む意味である。

また、本発明の皮革、毛皮等の皮製品の特徴は、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの

有効成分、又は加脂剤等の油脂成分を、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させたことである。本発明の皮製品は、上記のような有効成分や油脂成分を皮の組織及び纖維内に浸透させた皮製品加工用素材を加工して構成することができるが、このような皮製品加工用素材で構成せずに、付与すべき各種の成分を、高圧流体を媒体として、加工後の皮製品に直接浸透させることもできる。従つて、「動物の皮の組織及び纖維内に浸透させた」とは、この両方の場合を含む意味である。

さらに、皮革、毛皮等の皮製品加工用素材の製造方法としての特徴は、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分を、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させて製造することである。

上記のような有効成分を、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させる前に、その組織及び纖維内に残留する脂質、水分等の不純物を除去することも可能である。この場合の不純物の除去は、高圧流体を用いてすることができる。

芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、又は防虫性成分としては、人工的に合成された試薬を用いることもできるが、好ましくは動物、植物、昆虫、魚類等の天然の生物、或いはそれらの加工品から抽出された天然有効成分が用いられる。

本発明によって、従来の湿式含浸法、塗装法、マイクロカプセルを用いる方法のように単に皮革素材の表面に成分を付着させただけの方法に比べると、芳香性、消臭性、抗菌性、防黴性、防虫性等の効果を長期間にわたって維持させることができるという効果がある。

しかも、上記のような高圧流体を媒体として浸透させるので、皮革、毛皮の特性を損なうことがなく、特に、従来の有効成分を直接付着する方法では特性が著しく損なわれていた天然皮革素材については、伸縮性、耐久性、吸水性、放散性等の天然皮革が本来有する特性を損なうことがないという効果がある。

この結果、芳香性、消臭性、薬効性、抗菌性、防黴性、防虫性等の付加価値が付

与され、しかも皮革の特性、特に天然皮革本来の特性を損なわない皮革製品を提供できることとなる。

特に、鹿革は、牛革、羊革、豚革等の他の動物の皮革に比べると、纖維間の隙間が細かいため、有効成分は他の動物の皮革に比べても有効成分が浸透しにくいが、

5 高圧流体を媒体として有効成分を皮革に対して付与するので、高圧流体の細部への浸透力により、好適に有効成分を浸透させることができるのである。

さらに、鹿革の纖維間の隙間が細かいので、一旦有効成分が付与された後は、不用意に成分が飛散することなく、従って有効成分を長期間にわたって保持することができる。

10 さらに、有効成分が皮の組織、纖維内の深部まで浸透するので、銀面を表面側とする皮革製品の場合であっても、銀面を裏面側とする（すなわち中床面を表面側とする）いわゆるバックスキンの製品であっても、有効成分を長期間にわたって保持できる皮革製品を提供できるという効果がある。

また、本発明の他の目的は、皮革製品加工用素材の原料となる動物類の皮もしくは毛皮の鞣し工程で大量の廃液を発生させることなく、且つ天然皮革素材の物性、15 皮革製品としての品質を何ら低下させることがない、皮革製品等を提供することである。

この他の目的を達成するために、上述のように加脂剤等の油脂成分を、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させた皮革、毛皮等の皮製品及び20 皮製品加工用素材を提供するのである。

また、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に加脂剤等の油脂成分を浸透させて製造する皮革、毛皮等の皮製品の製造方法及び皮製品加工用素材の製造方法を提供する。

25 このように、加脂剤等の油脂成分を、高圧流体を媒体として、皮原料の組織、纖維内に浸透させることにより、従来の湿式法を用いる方法のように別途処分が必要な廃液が発生し、風合いの持続性が短いという欠点を克服することができるという効果がある。

この油脂成分の他に、上記のような芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、又は防虫性成分のうちのいずれかを、高圧流体を媒体として、皮の組織及び繊維内に浸透させることも可能である。

これにより、上記の場合と同様に、芳香性、消臭性、薬効性、抗菌性、防黴性、  
5 防虫性等の付加価値が付与され、しかも皮革の特性、特に天然皮革本来の特性を損  
なわない皮革製品を提供できることとなる。

本発明において、皮革、毛皮等の皮の種類は問うものではないが、動物、特に哺乳類に主として適用される。哺乳類のうち、革製品として市場性を有するものとして、牛、羊、豚、鹿等が例示され、高級毛皮革製品（毛皮製品）として市場性を有  
10 するものとして、ミンク、チンチラ、モグラ、キツネ等が例示される。その他、イタチ、ラクダ、カンガルー、トナカイ、ヘラジカ等にも本発明を適用しうる。これら哺乳類の製品は、抗菌、防黴はもちろんのこと、動物臭を防ぐために様々な加工  
が要望されているが、これらの要望に対して本発明のように高圧流体を媒体とする  
15 技術を好適に使用しうるのである。さらにワニ、トカゲ、ヘビ等の爬虫類の皮革、  
或いはエミューやダチョウ等、羽毛の部分の面積が狭く皮の部分の面積が広いような鳥類の皮革も、抗菌、防黴、消臭等の需要があり、本発明を好適に適用することができる。

また本発明において、高圧流体として種々の圧力のものを使用しうるが、皮革に対して浸透性が優れた超臨界流体や亜臨界流体を用いるのが好ましい。また流体の種類は、機能付与のための有効成分の皮革への注入媒体として、有効成分の溶解度が高く、さらに皮革を劣化させることができないものであることが好ましい。たとえば二酸化炭素、亜酸化窒素、トリフルオロメタン、又はそれらのうちの2種以上の混合物等が用いられる。さらに、高圧流体への有効成分の溶解度を高めるために、使用する高圧流体のモル数に対して1から10%程度の少量のアルコール、クロロホルム、エーテル等の有機溶剤を混合することも可能である。  
20  
25

図 1 は、一実施形態としての芳香成分を付与した皮革製品加工用素材の製造装置の概略ブロック図である。

図 2 は、皮革の構造を示す要部拡大断面図である。

図 3 は、銀層を剥離した状態の皮革の構造を示す要部拡大断面図である。

5 図 4 は、他実施形態の芳香成分を付与した皮革製品加工用素材の製造装置の概略ブロック図である。

図 5 は、他実施形態の皮革製品加工用素材の製造工程を示す概略ブロック図である。

図 6 は、鞣し工程の詳細を示す概略ブロック図である。

10 図 7 は、加脂工程の詳細を示す概略ブロック図である。

図 8 は、加脂工程を実施する装置の概略ブロック図である。

図 9 は、他実施形態の加脂工程を実施する装置の概略ブロック図である。

図 10 は、他実施形態の加脂工程を示す概略ブロック図である。

図 11 は、従来の加脂工程を示す概略ブロック図である。

15

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面に従って説明する。

#### (実施形態 1)

本実施形態の皮革製品加工用素材の製造方法に使用する装置は、図 1 に示すように、高圧セル 1 と、ポンベ 4 と、高圧ポンプ 5 と、圧力計 6 と、背圧弁 7 とを具備している。

高圧セル 1 は、芳香性成分の原料と、その芳香性成分を付与すべき皮革を収容するためのもので、この高圧セル 1 内で芳香性成分が皮革に付着されることになる。この高圧セル 1 は、耐圧性のステンレス製のもので、セル本体 2 と蓋体 3 とで構成されている。

ポンベ 4 は、高圧流体の素となる流体を貯留するためのものであり、流体の種類として二酸化炭素が用いられる。高圧ポンプ 5 は、前記ポンベ 4 内の流体を高圧セ

ル1へ供給するためのポンプであり、その高圧ポンプ5の圧力が前記圧力計6で測定される。

背圧弁7は、所定の圧力で開閉させることができ、操作圧力を所定値に一定に保つことができる。さらに、背圧弁7を開いて減圧することによって、高圧セル1内の高圧流体が系外に放出されることとなる。

その他、本実施形態の皮革製品加工用素材の製造装置には、配管部（線図で図示している）等が具備されている。

次に、このような装置を用いて、芳香性成分を付与した皮革製品加工用素材を製造する方法の実施形態について説明する。

10 先ず、皮革8を高圧セル1内に設置し、芳香性成分の原料を高圧セル1内に装入する。この皮革として、本実施形態では鹿革を用いた。この鹿革は、原料の皮に対してなめし処理等の前処理を行い、鞣し工程を完了した、いわゆる鞣し革と称されるものである。すなわち、原料の皮である鹿の皮部9（肉部15の外側にある）は、図2に示すように表面に銀面10を有する銀層11、中床13、及び床14からなる構造のものであり、図3に示すように銀層11を剥離してヌバック12を表面に裸出させた状態（肉部15からはもちろん剥離されている）で本実施形態における皮革製品加工用素材の原料として用いられる。皮革製品加工用素材の原料である皮革は、本実施形態ではシート状に形成されている。

20 次に、高圧セル1を収容している恒温槽（図示せず）を目的の温度に設定し、さらに、背圧弁7の解放圧力を、目的の圧力に設定した後、ポンベ4から高圧ポンプ5を介して二酸化炭素を高圧セル1へ供給する。

二酸化炭素は、31.1°C（臨界温度）以上の温度、及び73atm（臨界圧力）以上の圧力の条件下で超臨界流体となり、上記のような恒温槽の温度設定並びに背圧弁7での圧力設定によって超臨界状態を維持することができる。

25 高圧セル1内の温度と圧力が所定の値に達した後、所定の時間、二酸化炭素を流通させる。このとき、超臨界二酸化炭素の抽出力によって、皮革の組織と纖維の隙間に残存している油脂分や水分等の不純物が抽出除去され、付与すべき有効成分を

付着するための空間を十分に確保することができる。

不純物の除去が終了した後、背圧弁 7 を開いて、高圧セル 1 内の二酸化炭素を除去し、高圧セル 1 を開き、芳香性成分等の有効成分を含有する原料を追加で装入する。続いて、改めて高圧セル 1 内を所定の温度と圧力に設定し、所定の時間放置する。これによって、芳香成分が、皮革の組織と纖維の隙間に浸透し、皮革に付与されることとなる。

これをより詳細に説明すると、先ず超臨界二酸化炭素によって、芳香性成分を含有している原料から、芳香性成分が抽出され、次に、超臨界二酸化炭素と芳香性成分の混合流体が、皮革の組織、纖維間に浸透する。

皮革の原料である鹿の皮部 9 は、上記のように銀層 11、中床 13、床 14 からなる特有の組織構造からなるため、本来であれば芳香成分は組織の内部に浸透しにくい。特に鹿革は、牛革、羊革、豚革等の他の動物の皮革に比べると、纖維が縦横に存在している等、纖維の配向に規則性があり、しかも纖維間の隙間が細かいため、芳香性成分は他の動物の皮革に比べて浸透しにくい。

しかし、本実施形態では、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用することによって、組織、纖維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができる。

さらに、鹿革の纖維間の隙間が細かいので、一旦芳香性成分が付着した後は、不注意に芳香性成分が飛散する事なく、芳香性成分の放出作用を長期間にわたつて維持することができる。また、鹿革の纖維間には脂質が含有されているが、本実施形態では超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、鹿革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

続いて背圧弁 5 を解放状態にすることによって、流路が減圧状態となり、圧力低下によって超臨界二酸化炭素が気体の状態に戻り、超臨界二酸化炭素は皮革から自然に放散除去される。その一方、芳香性成分は、皮革の組織、纖維内に吸着捕捉され、皮革に残留する。

このようにして、芳香成分が付着され芳香性の付与された皮革素材が製造されることとなるが、二酸化炭素は、上述のように 31.1℃（臨界温度）以上の温度、73a tm（臨界圧力）以上の圧力の条件下で超臨界流体となるため、温度を比較的低温に設定することができ、熱による皮革や芳香性成分の劣化を防止することができる。

5 (実施形態 2)

本実施形態の皮革製品加工用素材の製造装置では、上記実施形態 1 の高圧セル 1、ポンベ 4、高圧ポンプ 5、圧力計 6、背圧弁 7 の他に、図 4 に示すように、循環ポンプ 16 や芳香性成分の収容容器 19 を具備させている。

上記実施形態 1 で芳香性成分の原料を高圧セル 1 に直接収容させたのに対し、本 10 実施形態では、芳香性成分の収容容器 19 に収容させておき、その収容容器 19 から高圧セル 1 へ供給するようにした。

より具体的に説明すると、先ず循環流路中のバルブ 17, 18 を閉の状態とし、またバルブ 20 を開の状態にして実施形態 1 と同様にポンベ 4 から二酸化炭素を高圧セル 1 へ供給する。高圧セル 1 内の温度と圧力が実施形態 1 と同様に所定値に到達 15 した後、所定の時間放置すると、超臨界二酸化炭素が鹿革の組織、繊維間に浸透し、その鹿革の組織、繊維間に存在する脂質が好適に除去される。

次に、二酸化炭素の供給側のバルブ 20 を閉にして、背圧弁 7 を開けて高圧セル 1 内の二酸化炭素を放出した後、背圧弁 7 から真空ポンプ（図示せず）等を用いて系内を真空状態にする。続いて、循環流路中のバルブ 17, 18 と芳香性成分の供給 20 側のバルブ 21 を開くことによって、高圧セル 1 内に芳香性成分を注入する。

続いて、バルブ 20 を開にして高圧セル 1 内に二酸化炭素を再度流入し、所定の温度と圧力に設定した後、供給側のバルブ 20, 21、背圧弁 7 を閉じ、循環流路中のバルブ 17, 18 を開にして、循環ポンプ 16 を作動させる。それによって、すでに脂質が除去された鹿革の組織、繊維間に、芳香性成分が好適に浸透することとなる。

25 本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、組織、繊維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また一旦芳香性成分が付与された後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止すること

ができる。

(実施形態3)

本実施形態では、上記実施形態1の芳香性成分に代えて、消臭性成分を用いた。装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用いた。

5 この消臭性成分は、芳香を付与するものではないが、鹿皮の匂いを消滅させることができた。この結果、鹿皮の匂いを好まない消費者に対しても需要価値のある皮革製品を提供することができる。

(実施形態4)

本実施形態では、上記実施形態1の芳香性成分に代えて、薬効性成分を用いた。10 装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用いた。具体的には、鎮静効果を持つラベンダー、メリッサ、レモンバームなどのハーブエキスを準備し、上記のような超臨界流体を媒体として皮革に付着させた。この場合、処理後の鹿革製品を身につけることによって鎮静効果が発揮されるとともに、その他、ハーブエキス全体に作用を有する湿布効果も期待できる。

15 (実施形態5)

本実施形態では、上記実施形態1の芳香性成分に代えて、抗菌性成分を皮革に付与させた。具体的には、カテキンや、竹、ササから抽出される抗菌成分等の天然抗菌成分を準備し、上記のような超臨界流体を媒体として皮革に付着させた。この場合、鹿革製品自体に抗菌効果を発現させることができ、製品を長期間にわたって衛生的に保つことができる。

20 (実施形態6)

本実施形態では、上記実施形態1の芳香性成分に代えて、防黴性成分を皮革に付与させた。装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用いた。超臨界流体を媒体として、防黴性成分は皮革の内部に浸透するので、防黴効果を長期間にわたって維持することができる。特に、天然の皮革は、黴に対する抵抗力が弱いので、防黴効果を長期間にわたって維持できる効果は、皮革製品を提供する上で極めて大きいものである。

## (実施形態 7)

本実施形態では、上記実施形態 1 の芳香性成分に代えて、防虫性成分を皮革に付与させた。装置としては上記実施形態 1 及び 2 と同様のものを用いた。超臨界流体を媒体として、防虫性成分は皮革の内部に浸透するので、防虫効果を長期間にわたって維持することができる。天然の皮革は、防虫性が少ないので、防虫効果を長期間にわたって維持できる効果は、皮革製品を提供する上で極めて大きいものである。

## (実施形態 8)

本実施形態では、皮革として上記実施形態 1 乃至 7 の鹿革に代えて牛革を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態 1 及び 2 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、牛革の組織、纖維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また一旦芳香性成分が付与された後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止することができる。また、超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、牛革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、本実施形態では、牛革の皮革素材に芳香性成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

## (実施形態 9)

本実施形態では、皮革として上記実施形態 1 乃至 7 の鹿革に代えて豚革を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態 1 及び 2 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、豚革の組織、纖維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、豚革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、本実施形態では、豚革の皮革に芳香性成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

(実施形態 10)

5 本実施形態では、皮革として上記実施形態 1 乃至 7 の鹿革に代えて羊革を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態 1 及び 2 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、羊革の組織、纖維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、羊革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

10 尚、本実施形態では、羊革の皮革に芳香性成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

15 (実施形態 11)

本実施形態では、皮革として上記実施形態 1 乃至 7 の鹿革に代えてワニ革を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態 1 及び 2 と同様のものを用いた。

20 本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、ワニ革の組織、纖維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、ワニ革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

25 尚、本実施形態では、ワニ革の皮革に芳香成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

(実施形態 12)

本実施形態では、皮革として上記実施形態1乃至7の鹿革に代えてヘビ革を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、ヘビ革の組織、繊維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、ヘビ革の繊維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、本実施形態では、ヘビ革の皮革素材に芳香成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

#### (実施形態13)

本実施形態では、皮革として上記実施形態1乃至7の鹿革に代えてダチョウの革(一般的にオーストリッチと称されている)を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、ダチョウの革の組織、繊維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、ダチョウの革の繊維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、本実施形態では、ダチョウの皮革に芳香性成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

#### (実施形態14)

本実施形態では、皮革として上記実施形態1乃至7の鹿革に代えて兎の毛皮を用いて芳香性成分を付与した。装置としては上記実施形態1及び2と同様のものを用

いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、兎の毛皮の組織、繊維間の隙間の深部まで芳香性成分を付与することができ、また付与後は、芳香性成分の不用意な飛散を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、兎の毛皮の繊維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、本実施形態では、兎の毛皮の皮革に芳香性成分を付与したが、芳香性成分に代えて消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与することも可能である。

#### 10 (実施形態 15)

上記実施形態 1 乃至 14 が、皮原料に対してなめし処理等の前処理を行った皮革に各種の成分を付与する実施形態であったのに対し、本実施形態は、皮革製造の前処理である鞣し工程、特に加脂剤を添加する加脂工程を特徴とする実施形態である。加脂工程以外の工程は、一般の皮革製品の製造工程と同様に行われる。皮原料としては、鹿、牛、羊、豚等の哺乳類や、ワニ、トカゲ、ヘビ等の爬虫類の皮が用いられる。

その皮革製品加工用素材を製造するための工程を図 5 に従って説明する。先ず、動物類から皮を剥ぐ剥皮工程を実施する。次に、皮の防腐処理を行う仕立て工程を実施する。仕立て工程では、天然の皮の腐敗防止のため食塩（塩化ナトリウム）水

20 によって塩漬けした後、冷凍することによって、皮が一次保存される。

次に、仕立て処理された皮に、皮の風合いを戻し皮革製品の原料となる皮革を製造するために鞣し工程を施す。ここにいう「鞣し工程」とは、いわゆるなめし剤を用いる狭義のなめし工程ではなく、仕立て処理後から加脂、染色に至るまでの広義の鞣し工程をいう。このような鞣し工程終了後に、製品に応じた所望の形状に皮革

25 が加工されて皮革製品が製造されるのである。

上記のような鞣し工程を、図 6 に基づいてより詳細に説明すると、先ず、仕立て処理された皮に含有されている保存用の食塩を除去するための水づけ工程を実施す

る。水づけ工程では、皮を水洗いすることによって解凍と同時に皮内部の食塩を抽出除去する。

次に、皮に残留している油脂分を除去する脱脂工程を実施する。これは、皮に残留する動物由来の天然の油脂成分を除去することによって皮の腐敗を防止するため5 に行う工程である。主として、石鹼や中性洗剤の水溶液に皮を浸漬する事によって脱脂を行う。

次に、脱脂後に乾燥させて清掃した皮に新たに合成油脂成分を注入する、なめし工程を実施する。このなめし工程は、皮に対して耐久性を持たせ、後処理を容易にするために行うものである。合成油脂成分の種類としては、クロム明礬あるいはクロム蟻酸と食塩水との混合溶液を用いる。一般にこの工程をクロムなめしという。10 ただし、クロムなめし以外に植物タンニンなめし、油なめし、合成なめし等の方法を採用することも可能である。

その後に、皮の柔軟性と風合いを持たせるための加脂工程を施す。加脂工程を図7に基づいてより詳細に説明すると、先ず、クロムなめしなどのなめし処理を施した皮に、加脂油（加脂剤）を溶解した水溶液に皮を浸漬する含浸工程を実施する。次に、皮に注入された余分な水分を除去する乾燥工程を実施する。加脂剤としては、市販のものを使用することができる。より具体的には、魚油、牛脚油、羊毛脂、ラード油等の動物油、ひまし油、やし油又はオリーブ油をベースとした植物油、合成脂肪酸エステル、エステル油、長鎖アルキル基を有するアミノ酸、アルキル磷酸エステル、硫酸化油、スルホン化油、亜硫酸化油等の合成加脂剤を、皮素材の動物種20 に応じて使用することができる。

次に、本実施形態の最も特徴的な工程である加脂工程について、先ずその加脂工程を実施するために用いる装置を図8に基づいて説明する。

本実施形態の加脂工程に使用する装置は、基本的には図1に示す実施形態1の装置と同じ構成からなる。すなわち本実施形態の装置は、図8に示すように、高圧セル1と、ポンベ4と、高圧ポンプ5と、圧力計6と、背圧弁7と、恒温槽40とを25 具備している。高圧セル1は、高圧流体と、皮原料と、加脂油を収容するためのも

ので、この高圧セル1内で加脂油成分が皮原料に注入されることになる。この高圧セル1は、耐圧性のステンレス製のもので、セル本体2と蓋体3とで構成されている。

ポンペ4は、高圧流体の素となる流体を貯留するためのものであり、流体の種類5として二酸化炭素が用いられる。高圧ポンプ5は、前記ポンペ4内の流体を高圧セル1へ供給するためのポンプであり、その高圧ポンプ5の圧力が前記圧力計6で測定される。

背圧弁7は、所定の圧力で開閉させることができ、操作圧力を所定値に一定に保つことができる。さらに、背圧弁7を開いて減圧することによって、高圧セル1内10の高圧流体が系外に放出されることとなる。その他、上記加脂工程を実施する装置には、配管部（線図で図示している）等が具備されている。

次に、このような装置を用いて、加脂工程を実施する場合について説明する。

先ず、皮原料8を高圧セル1内に設置する。この皮原料として、本実施形態では鹿皮を用いた。この鹿皮は、図6に示すなめし工程（クロムなめし）を行ったものである。皮原料である鹿の皮部9（肉部15の外側にある）は、図2に示すように表面に銀面10を有する銀層11、中床13、及び床14からなる構造のものであり、図153に示すように銀層11を剥離してヌバック12を表面に裸出させた状態（肉部15からはもちろん剥離されている）で本実施形態における皮原料として用いられる。

尚、この時点では加脂剤22は投入されていない。

20 次に、高圧セル1を収容している恒温槽40を目的の温度に設定し、さらに、背圧弁7の解放圧力を、目的の圧力に設定した後、ポンペ4から高圧ポンプ5を介して二酸化炭素を高圧セル1へ供給する。二酸化炭素は、31.1°C（臨界温度）以上の温度、及び73atm（臨界圧力）以上の圧力の条件下で超臨界流体となり、上記のような恒温槽の温度設定並びに背圧弁7での圧力設定によって超臨界状態を維持することができる。

高圧セル1内の温度と圧力が所定の値に達した後、所定の時間、二酸化炭素を流通させる。このとき、超臨界二酸化炭素の抽出力によって、皮原料の組織と纖維の

隙間に残存している天然の油脂分や水分等の不純物が完全に抽出除去され、加脂剤を注入するための空間を十分に確保することができる。

不純物の除去が終了した後、背圧弁 7 を開いて、高圧セル 1 内の不純物としての油分と水分を含有する二酸化炭素を除去し、高圧セル 1 を開き、加脂剤 22 を追加 5 で装入する。続いて、改めて高圧セル 1 内を所定の温度と圧力に設定し、所定の時間放置する。これによって、加脂剤 22 が、皮原料の組織と纖維の隙間に浸透することとなる。

これをより詳細に説明すると、先ず超臨界二酸化炭素によって、加脂剤が抽出され、次に、超臨界二酸化炭素と加脂剤の混合流体が、皮原料の組織、纖維間に浸透 10 する。図 2 に示すように皮原料である鹿の皮部 9 は、銀層 11、中床 13、床 14 からなる特有の組織構造からなるため、本来であれば加脂剤は組織の内部に浸透しにくい。特に鹿革は、牛革、羊革、豚革等の他の動物の皮革に比べると、纖維が縦横に存在している等、纖維の配向に規則性がないため、しかも纖維間の隙間が細かいため、加脂剤は他の動物の皮原料に比べて浸透しにくい。

15 しかし、本実施形態では、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用することによって、組織、纖維間の隙間の深部まで加脂剤を浸透させることができ

る。

さらに、鹿革の纖維間の隙間が細かいので、一旦加脂剤が付着した後は、不用意に加脂剤が離脱することがなく、皮の風合いを長期間にわたって維持することができる。また、鹿革の纖維間には天然の脂質が含有されているが、本実施形態では超 20 臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、鹿革の纖維間に存在する動物由来の天然の脂質は好適に除去されることとなり、腐敗し難くなる。

25 続いて背圧弁 7 を解放状態にすることによって、流路が減圧状態となり、圧力低下によって超臨界二酸化炭素が気体の状態に戻り、超臨界二酸化炭素は皮原料から自然に放散除去される。その一方、加脂剤は、皮の組織、纖維内に吸着捕捉されているため、皮革に残留する。

このようにして、加脂剤が付着された皮革が製造されることとなるが、二酸化炭素は、上述のように 31.1°C (臨界温度) 以上の温度、73atm (臨界圧力) 以上の圧力の条件下で超臨界流体となるため、温度を比較的低温に設定することができ、皮原料や加脂剤の熱による劣化を防止することができる。

5 (実施形態 16)

本実施形態の装置では、上記実施形態 15 の高圧セル 1、ポンベ 4、高圧ポンプ 5、圧力計 6、背圧弁 7 の他に、図 9 に示すように、循環ポンプ 23 を設けている。この循環ポンプ 23 は、前記ポンベ 4 から背圧弁 7 に至る流路 24 の他に設けられた循環流路 25 中に設けられている。

10 また、上記実施形態 15 で加脂油 22 と皮原料 8 とを高圧セル 1 に直接収容させたのに対し、本実施形態では、加脂油 22 の抽出専用の高圧セル 1a と、皮原料 8 への加脂油注入専用の高圧セル 1b に分け、それぞれに専用の恒温槽 40a, 40b を具備させている。

流路 24 における高圧ポンプ 5 と圧力計 6 間には、バルブ 26 が設けられている。

15 また、一方の高圧容器 1a への往路 27 と復路 28 には、それぞれバルブ 29、30 が設けられている。さらに、他方の高圧容器 1b への往路 31 と復路 32 には、それぞれバルブ 33、34 が設けられている。さらに、一方の高圧容器 1a への往路 27 と復路 28 間の流路 24 にはバルブ 35 が設けられ、他方の高圧容器 1b への往路 31 と復路 32 間の流路 24 にはバルブ 36 が設けられている。さらに、循環流路 25 には、2 個 20 のバルブ 37、38 が設けられている。

次に、上記のような装置を用いて、本実施形態の加湿工程を実施する場合について説明する。

先ず、皮原料 8 の内部に残存する不純物の除去を行う。この場合、バルブ 26、3 5、33、34 を「開」の状態にするとともに、バルブ 29、30、36、37、38 を「閉」 25 の状態にする。また、背圧弁 7 は所定の圧力で開くように設定する。これによって、二酸化炭素は皮原料 8 が収容された高圧容器 1b へ供給される。

高圧容器 1b へ二酸化炭素が注入された後、高圧セル 1b 内の温度と圧力が実施形

態 15 と同様に所定値に到達した後、所定の時間放置すると、超臨界二酸化炭素が皮原料 8 の組織、纖維間に浸透し、その組織、纖維間に存在する脂質が好適に除去される。

次に、注入された超臨界二酸化炭素を、高圧容器 1b から除去する操作を行う。

5 この場合には、上記不純物の除去時と各バルブの開閉状態はほぼ同じであるが、バルブ 26 を「閉」の状態にする点で相違する。この状態で、背圧弁 7 を開けて高圧セル 1a 内の二酸化炭素を放出した後、背圧弁 7 から真空ポンプ（図示せず）等を用いて系内を真空状態にする。これによって、ポンベ 4 からの二酸化炭素の供給は停止され、高圧容器 1b 内の超臨界二酸化炭素は、復路 32 から高圧容器 1b の外部 10 に排出され、さらに背圧弁 7 から系外に排出される。

次に、加脂剤 22 が収容された高圧容器 1a へ二酸化炭素を供給するとともに、加脂剤 22 を超臨界二酸化炭素とともに高圧容器 1b へ供給する。この場合には、バルブ 26、29、30、33、34 を「開」の状態にするとともに、バルブ 35、36、37、38 を「閉」の状態にする。また、背圧弁 7 は所定の圧力で開くように設定する。これに 15 よって、ポンベ 4 から二酸化炭素が高圧容器 1a へ供給されて加脂剤 22 が抽出され、その加脂剤 22 が超臨界二酸化炭素とともに皮原料 8 が収納された高圧容器 1b へ供給される。

次に、皮原料 8 へ加脂剤 22 を担持させる。この場合には、バルブ 29、30、33、34、37、38 を「開」の状態にするとともに、バルブ 26、35、36 を「閉」の状態にする。また、背圧弁 7 は所定の圧力で開くように設定する。これによって、二酸化炭素は、ポンベ 4 から新たに供給されることなく、加脂剤 22 は超臨界二酸化炭素とともに循環流路 25、高圧容器 1a、高圧容器 1b を循環する。

その後、バルブ 26、35、33、34 を開にするとともに、バルブ 29、30、36、37、38 を閉の状態とし、ポンベ 4 から高圧セル 1b 内に二酸化炭素を再度流入し、所定 25 の温度と圧力に設定した後、供給側のバルブ 26、背圧弁 7 を閉じ、循環流路 25 中のバルブ 37、38 を開にして、循環ポンプ 23 を作動させる。それによって、すでに脂質が除去された皮原料としての鹿皮の組織、纖維間に、加脂剤が好適に浸透する

こととなる。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、組織、繊維間の隙間の深部まで加脂剤を浸透させることができ、また一旦加脂剤が浸透した後は、加脂剤の不用意な離脱を好適に防止することができる。

5 さらに、本実施形態では、加脂剤 22 を収容する高圧セル 1a と、皮原料 8 を収容する高圧セル 1b との 2 つの高圧容器を具備させたため、超臨界二酸化炭素で先ず皮原料 8 の内部の樹脂成分や水分等の不純物を除去させる操作と、加脂剤 22 を抽出させる操作を別々のセルで行うことができ、従って、皮原料 8 の内部の樹脂成分や水分等の不純物を確実に除去させた上で、その皮原料 8 の内部に、超臨界抽出された二酸化炭素を注入することができるので、加脂剤 22 を皮原料 8 により確実に担持させることができるのである。

(実施形態 17)

本実施形態では、加脂工程において、上記実施形態 15 のように加脂剤を添加するとともに、その加脂剤の添加とは別に図 10 に示すように芳香性成分を付加した。15 装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。具体的には、ペパーミント、スペアミント、ヒノキなどの成分を含有する精油を用いた。

この芳香性成分は、鹿皮の匂いを消滅させるとともに、新たな芳香臭を発生させるものである。このような芳香性成分を付加した結果、鹿皮の匂いを好まない消費者に対しても需要価値のある皮革製品を提供することができる。

20 (実施形態 18)

本実施形態では、上記実施形態 17 の芳香性成分に代えて、消臭性成分を添加した。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。

この消臭性成分は、芳香を付与するものではないが、鹿皮の匂いを消滅させることができた。この結果、鹿皮の匂いを好まない消費者に対しても需要価値のある皮革製品を提供することができる。

(実施形態 19)

本実施形態では、上記実施形態 17 の芳香性成分に代えて、薬効性成分を添加し

た。具体的には、鎮静効果を持つラベンダー、メリッサ、レモンバームなどのハーブエキスを準備し、上記のような超臨界流体を媒体として皮革に付着させた。この場合、処理後の鹿革製品を身につけることによって鎮静効果が発揮されるとともに、その他、ハーブエキス全体に作用を有する湿布効果も期待できる。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。

(実施形態 20)

本実施形態では、上記実施形態 17 の芳香性成分に代えて、抗菌性成分を皮革に付与させた。具体的には、カテキンや、竹、ササから抽出される天然の抗菌性成分を準備し、上記のような超臨界流体を媒体として皮革に付着させた。この場合、鹿革製品自体に抗菌効果を発現させることが可能であり、製品を長期間にわたって衛生的に保つことができる。

(実施形態 21)

本実施形態では、上記実施形態 17 の芳香性成分に代えて、防黴性成分を皮革に付与させた。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。超臨界流体を媒体とすることで、防黴性成分は皮原料の内部に浸透するので、防黴効果を長期間にわたって維持することができる。特に、天然の皮原料は、黴に対する抵抗力が弱いので、防黴効果を長期間にわたって維持できる効果は、皮革製品を提供する上で極めて大きいものである。

(実施形態 22)

本実施形態では、上記実施形態 17 の芳香性成分に代えて、防虫性成分を皮原料に付与させた。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。超臨界流体を媒体とすることで、防虫性成分は皮原料の内部に浸透するので、防虫効果を長期間にわたって維持することができる。天然の皮原料は、防虫性が少ないので、防虫効果を長期間にわたって維持できる効果は、皮革製品を提供する上で極めて大きいものである。

(実施形態 23)

本実施形態では、皮原料として上記実施形態 15 乃至 22 の鹿皮に代えて牛皮を用

いて加脂剤を注入した。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、牛革の組織、纖維間の隙間の深部まで加脂剤を注入することができ、また一旦加脂剤が付与された後は、加脂剤の不用意な離脱を好適に防止することができる。また、超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、牛革の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、牛皮に加脂剤を注入する他に、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を牛皮に付与することも可能である。

#### (実施形態 24)

本実施形態では、皮原料として上記実施形態 15 乃至 22 の鹿皮に代えて豚皮を用いて加脂剤を注入した。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、豚皮の組織、纖維間の隙間の深部まで芳香成分を付与することができ、また付与後は、加脂剤の不用意な離脱を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、豚皮の纖維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、豚皮に加脂剤を注入する他に、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を豚皮に付与することも可能である。

#### (実施形態 25)

本実施形態では、皮原料として上記実施形態 15 乃至 22 の鹿皮に代えて羊皮を用いて加脂剤を注入した。装置としては上記実施形態 15 及び 16 と同様のものを用いた。

本実施形態においても、細部への浸透力を有する超臨界流体を媒体として使用するので、羊皮の組織、纖維間の隙間の深部まで加脂剤を浸透させることができ、ま

た浸透させた後は、加脂剤の不用意な離脱を好適に防止でき、しかも超臨界流体として二酸化炭素を用いたので、超臨界二酸化炭素の脂質分に対する溶解力、抽出力によって、羊皮の繊維間に存在する脂質は好適に除去されることとなる。

尚、羊皮に加脂剤を注入する他に、芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を羊皮に付与することも可能である。

5 (その他の実施形態)

尚、上記各実施形態では、芳香性成分等の有効成分を皮革に付与する媒体として、或いは加脂剤を皮原料に注入する媒体として、超臨界二酸化炭素を用いたが、操作温度が臨界温度以下、あるいは操作圧力が臨界圧力以下であるがそれに近い、いわゆる亜臨界二酸化炭素を用いることも可能である。さらには超臨界流体や亜臨界流体以外の高圧流体を用いることも可能である。

また、上記実施形態では、超臨界二酸化炭素を用いたが、二酸化炭素以外の超臨界流体、亜臨界流体等の高圧流体を使用することも可能である。

さらに、各種成分の抽出効果を上げるために、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、あるいはn-ヘキサン、アセトン、クロロホルム等の有機溶媒を補助溶媒として、使用する超臨界流体のモル数に対して1%以上、10%以内の微量を添加することも可能である。補助溶媒が1%より少ないと、皮原料に含まれる脂質分などの不純物の抽出効果が少なく、また10%より多いと、皮原料の組織自身を劣化させる可能性があるからである。

さらに、芳香性成分の種類もミント、ローズマリー、サバンナ等の種々のハーブエキスを使用することができ、またハーブエキス以外のものを使用することも可能である。

さらに、使用する装置の構造も上記実施形態に限定されるものではない。

さらに、適用する皮革製品としては、財布、名刺入れ、帽子、マフラー、シャツ、チョッキ、ベスト、ジャケット、ジャンパー、コート、ズボン、アンダーパンツ、手袋、靴、バッグ、鞄、袋物、キーホルダー、携帯電話用ストラップ、吊り革、玩具、文具類等、各種の製品に適用することができる。

また、皮革製品の他に、コート、襟巻き、アクセサリー等の毛皮製品に適用することもできる。さらに、このような被服や装飾品以外に、動物や鳥類の剥製用の毛皮類に本発明を適用することも可能である。毛皮類に適用する場合には、当然のことながら銀面を裸出させずに毛や羽を残して加工した毛皮を利用することとなる。

5 さらに、皮革や皮原料の種類も、上記各実施形態の鹿、牛、豚、羊、ワニ、ヘビ、ダチョウの革、及び兎の毛皮に限らず、ミンク、チンチラ、モグラ、キツネ、イタチ、ラクダ、カンガルー、トナカイ、ヘラジカ、トカゲ、エミュー等の皮革や皮原料を使用することも可能である。

尚、上記実施形態 15 乃至 25 では、加脂工程において超臨界流体等の高圧流体で 10 加脂剤を抽出し、皮原料に浸透させるが、加脂工程以外の工程、たとえば、なめし工程でなめし剤として用いる合成油成分を超臨界流体等の高圧流体で抽出し、皮原料に浸透させることも可能である。要は、油脂成分が高圧流体とともに皮原料に浸透されればよいのである。

また、上記実施形態 17 乃至 25 では、加脂工程において、加脂剤とともに芳香性 15 成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与する場合について説明したが、これらの成分を加脂工程以外の工程で付与することも可能である。たとえば加脂工程後の乾燥等の工程を経て得られた皮革に対して高圧流体を用いて芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与するようなことも可能であり、またこれらの工程後、さらに各皮革製品の所望の形状に加工した後に、高圧流体を用いて芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、防虫性成分を付与するようなことも可能である。 20 このように、加脂工程以外の工程でこれらの成分を付与する場合には、これらの成分を高圧流体で皮革に浸透させる操作と、加脂工程において加脂剤を高圧流体で皮革に浸透させる操作とを別々に行うことが必要となる。

### 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1乃至9は芳香性成分を付与する実施例であり、実施例10乃至13は加脂剤を添加するとともに芳香性成分を付与する実施例である。

(実施例1)

鹿革サンプル 15g を容積 300ml の高圧セルに装填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20MPa 、温度 40°C で 3 時間保持した後、 3 時間、 1.5L/min の速度で二酸化炭素を流通させた。二酸化炭素の速度は、室温で大気圧下の二酸化炭素の単位時間あたりの流量であり、積算流量計を用いて測定した。流出流体を冷却してトラップし、着色した抽出物が得られた。続いて高圧二酸化炭素中で 4 時間処理した後、背圧弁で大気に戻した。皮革は完全に乾燥された。実験条件と実験前後における皮革の重量変化を表1に示す。

表1

(各種処理した皮革の高圧流体乾燥処理試験)

15

試 料	保持時間 (hr)	流通時間 (hr)	試料重量 (g)	乾燥後重量 (g)	抽出量 (g)	乾燥率 (%)
原料白革 S 1	3	3	3.25	2.88	0.37	11.4
タンニン処理革 S 2	3	3	4.94	4.33	0.61	12.3
クロム茶染革 S 3	3	3	4.45	3.94	0.51	11.5
クロム黒染革 S 4	3	3	4.78	4.38	0.40	7.1
原料白染革 S 5	3	3	5.63	4.81	0.82	14.6

上記表1からも明らかなように、高圧二酸化炭素中における乾燥率は、重量換算で7～15%前後であった（以下の実施例ではwt%と略する）。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

次に、この乾燥された皮革の入った高圧セルをさらに真空ポンプで減圧し、芳香性成分として、サバンナ（Global P. P. 製の天然ハーブ精油）を0.3ml、吸引によって高圧セル中に充填した。その後、高圧二酸化炭素を導入し、20MPa、40℃で3時間保持した後、背圧弁を用いて2時間かけて減圧し大気圧にして皮革を取り出した結果、強く匂いがついていた。この実験条件と重量変化を表2に示す。

10

表2  
(各種皮革の高圧流体による香り付け試験)

試料	保持時間 (hr)	流通時間 (hr)	試料增量 (g)
原料白革S1	3	2	0.02
タンニン処理革S2	3	2	0.03
クロム茶染革S3	3	2	0.18
クロム黒染革S4	3	2	0.22
原料白染革S5	3	2	0.01

表2からも明らかなように、香り付け工程において若干重量増が認められた。これらのことから、皮革から脂質が好適に除去され、芳香性成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた皮革について各種の物性試験を行った。すなわち、原料革となめし処理及び染色した皮革、具体的には、原料の鹿白革（S1）、タンニン処理した鹿革（S2）、クロムなめし茶染め革（S3）、クロムなめし黒染め革（S4）、

原料の鹿白革を白く染めた白染革（S 5）について、引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の物性試験を行い、また染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等の堅牢度試験を行った。その結果を表3及び表4に示す。

表3及び表4からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における引張強さ、

5 伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度、染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等について、ほとんどの皮革に関して物性の低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

10 表3  
(各種物性試験)

項目	原料白革S 1		タンニン処理革S 2		クロム茶染革S 3		クロム黒染革S 4		原料白染革S 5	
香り付け処理の未済	未	済	未	済	未	済	未	済	未	済
液中熱収縮温度(℃) 〔洗濯前〕	—	—	—	—	109	110	101	100	—	—
液中熱収縮温度(℃) 〔洗濯後〕	—	—	—	—	100	100	95	95	—	—
引張強さ(MPa)	17	24	23	15	17	17	17	9	32	34
伸び(%)	75	73	76	73	84	81	96	80	86	94
引裂強さ(N/mm)	21	26	29	25	21	18	25	18	29	36

表4  
(堅牢度試験)

項目			クロム茶染革S 3		クロム黒染革S 4	
香り付け処理の未済			未	済	未	済
染色 摩擦 堅牢度 (級)	乾燥	変退色	4-5	4-5	4-5	4-5
		汚染	4	4	4	4
	湿潤	変退色	4	4	4	4
		汚染	3-4	3-4	4	4
	汗試験 (酸性)	変退色	4	4	4	4
		汚染	3-4	3-4	4	3-4
	汗試験 (アルカリ性)	変退色	4	4	4	4
		汚染	3-4	3-4	4	3-4
洗濯 堅牢度 (級)	ウェットクリーニング	変退色	3	3-4	4	4
		汚染	4	4	4	4

(実施例 2)

5 鹿革サンプル 15g を容積 300ml の高圧セルに装填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20MPa 、温度 40℃で 2 時間保持した後、3 時間、1.5L/min の速度で二酸化炭素を流通させて、脂質を除去することによって、皮革を完全に乾燥させた。二酸化炭素の速度は、室温で大気圧下の二酸化炭素の単位時間あたりの流量であり、積算流量計を用いて測定した。

次に、この乾燥された皮革と、芳香性成分として、ローズマリー (G 1 o b a 1. P. P. 製の天然ハーブ精油) とを 0.3 ml、高圧セルに充填した。

次に、超臨界二酸化炭素を導入し、20MPa、40℃で3時間保持した後、同一温度、同一圧力を保持したまま2時間超臨界二酸化炭素を流通させた。処理後、背圧  
5 弁を用いて減圧し大気圧にして皮革製品を取り出した結果、強く匂いがついていた。

(実施例 3)

原料である牛革 15g を容積 300ml の高圧セルに装填し、液化二酸化炭素を高圧  
ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20MPa、温度 40℃で1時間保持した後、4時間、  
10 1.5L/min の速度で二酸化炭素を流通させた。二酸化炭素の速度は、室温で大気圧  
下の二酸化炭素の単位時間あたりの流量であり、積算流量計を用いて測定した。続  
いて、背圧弁を介して減圧し、大気圧まで戻した。実験の前後における皮革の重量  
変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を表 5 に示す。

15

表 5

(各種皮革素材の高圧流体乾燥処理試験)

試 料	保持時間 (h r)	流通時間 (h r)	試料重量 (g)	乾燥後重量 (g)	抽出量 (g)	乾燥率 (%)
牛	1	4	13.62	12.61	1.01	7.4
豚	1	4	24.93	21.73	3.20	12.8
羊	1	4	14.68	13.17	1.51	10.3
ワニ	1	4	46.75	43.81	2.94	6.3
ヘビ	1	4	37.94	36.23	1.71	4.5
ダチョウ	1	4	81.26	78.05	3.21	4.0
兎	1	4	41.98	40.42	1.56	3.7

表5からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、7.4wt %であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

次に、乾燥後の皮革とともに、芳香性成分の原料を容積 300ml の高圧セルに装5 填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20Mpa 、温度 40°C で3時間保持した後、2時間かけて、背圧弁を介して減圧し、大気圧まで戻した。香り原料の成分としては、次表6に示すようにスイートオレンジ（サンファーム商事製の果皮圧搾精油）を使用し、充填量は 1.0g とした。

10

表6  
(香り成分と充填量)

試 料	香り成分	充填量 (g)
牛	スイートオレンジ	1. 0
豚	スイートオレンジ	1. 0
羊	スイートオレンジ	1. 0
ワニ	ローズマリー	0. 8
ヘビ	ローズマリー	0. 8
ダチョウ	ヒノキ	1. 0
兎	ヒノキ	1. 0

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を表7に示す。

表 7  
(各種皮革の高圧流体による香り付け試験)

試 料	保持時間 (h r)	流通時間 (h r)	試料重量 (g)	香付後重量 (g)	付加量 (g)	付着率 (%)
牛	3	2	12.61	12.72	0.11	0.9
豚	3	2	21.73	21.83	0.10	0.5
羊	3	2	13.17	13.21	0.04	0.3
ワニ	3	2	43.81	44.33	0.52	1.2
ヘビ	3	2	36.23	36.47	0.24	0.7
ダチョウ	3	2	78.05	78.06	0.01	0.1
兎	3	2	40.42	40.60	0.18	0.4

表7からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は 0.1  
5 1g であり、付着率は 0.9wt % であった。このことから、牛革の皮革に芳香性成分  
が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた皮革について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強  
さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等の堅牢  
度試験を行った。その試験結果を表8及び表9に示す。

10 表8及び表9からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における伸び、引  
裂強さ、液中熱収縮温度の各物性、及び染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等の堅牢度に  
関して低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

一方、引張強さについては、処理後に向上が認められた。

表8  
(各種物性試験)

項目	牛革		豚革 (ヘ'ッカリ)		羊革	
香り付け 処理の未済	未	済	未	済	未	済
液中熱収縮温度 (℃) [洗濯前]	106	108	107	104	103	11
液中熱収縮温度 (℃) [洗濯後]	100	108	105	112	96	11
引張強さ (MPa)	7	12	19	20	13	9
伸び (%)	40	40	67	93	89	56
引裂強さ (N/mm)	14	15	34	45	29	75

5

10

15

20

表9  
(堅牢度試験)

5

項目			牛革		豚革 (ハッカリ)		羊革	
香り付け処理の未済			未	済	未	済	未	済
染色摩擦 堅牢度 (級)	乾燥	変退色	4-5	4	—	—	4	4
		汚染	4	4	—	—	3	4-5
	湿潤	変退色	4-5	4-5	—	—	4-5	4
		汚染	3	3-4	—	—	4	4
	汗試験 (酸性)	変退色	4-5	4-5	—	—	4	4
		汚染	2-3	3	—	—	3-4	3-4
	汗試験 (アルカリ性)	変退色	4-5	4	—	—	4	4
		汚染	2	2-3	—	—	3	3
洗濯 堅牢度 (級)	ウエット クリーニング	変退色	4-5	4	4	4	4-5	4
		汚染	2-3	2-3	4-5	4-5	3-4	3-4

## (実施例4)

豚革サンプル 15g について、実施例3と同様の装置を用い、同様の条件で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表5に示す。

上記表 5 からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は 12.8% と高いものであった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例 3 と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を

5 行った。香り原料の成分は実施例 3 と同様にスイートオレンジを使用し、充填量は 1.0g とした。

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を上記表 7 に示す。

上記表 7 からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は

0.10g であり、付着率は 0.5wt % であった。このことから、豚革の皮革に芳香性

10 成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた香り付きの皮革について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに洗濯堅牢度試験を行った。

その試験結果を上記表 7 及び表 8 に示す。

上記表 7 及び表 8 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における引張

15 強さ、液中熱収縮温度の各物性、及び洗濯堅牢度に関して低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

一方、引裂強さについては処理後に向上が認められ、伸びについては処理後に著しい向上が認められた。

20 (実施例 5)

羊革サンプル 15g について、実施例 3 と同様の装置を用い、同様の条件で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表 5 に示す。

上記表 5 からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は 10.3%

25 と高いものであった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例 3 と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を

行った。香り原料の成分は実施例 3 と同様にスイートオレンジを使用し、充填量は 1.0g とした。

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を上記表 7 に示す。

上記表 7 からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は 5 0.04g であり、付着率は 0.3wt % であった。このことから、羊革の皮革に芳香性成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた皮革について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等の堅牢度試験を行った。その試験結果を上記表 8 及び表 9 に示す。

10 上記表 8 及び表 9 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における液中熱収縮温度、及び染色摩擦堅牢度、洗濯堅牢度等の堅牢度に関して低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

一方、引張強さと伸びについては若干の低下が認められたが、引裂強さについては著しい向上が認められた。

(実施例 6)

ワニ革サンプル 15g について、実施例 3 と同様の装置を用い、同様の条件で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表 5 に示す。

20 上記表 5 からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、6.3wt % であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例 3 と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を行った。香り原料の成分としては、上記表 6 に示すようにローズマリー (G 1 o b 25 a 1. P. P. 製の天然ハーブ精油) を使用し、充填量は 0.8g とした。

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を上記表 7 に示す。

上記表 7 からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は

0.52g であり、付着率は 1.2wt %であった。このことから、ワニ革の皮革に香り成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた皮革について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに洗濯堅牢度試験を行った。その試験結果を表 10 及び表 11 に示す。

表 10

(各種物性試験)

項目	ワニ革		ヘビ革		ダチョウ革		兔毛皮	
香り付け 処理の未済	未	済	未	済	未	済	未	済
液中熱収縮温度 (℃) [洗濯前]	105	105	79	82	110	110	40	40
液中熱収縮温度 (℃) [洗濯後]	105	106	79	79	106	106	—	—
引張強さ (MPa)	3	15	5	6	21	12	3	5
伸び (%)	18	43	20	20	54	57	36	36
引裂強さ (N/mm)	15	20	11	12	17	37	2	3

表1 1  
(洗濯堅牢度試験：ウェットクリーニング〔級〕)

5

項目	ワニ革		ヘビ革		ダチョウ革		兎毛皮	
変退色	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
汚染	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5

表10 及び表11 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における液中熱収縮温度及び洗濯堅牢度に関しては低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。一方、引裂強さについては若干の向上が認められたが、引張強さと伸びについては著しい

10 向上が認められた。

## (実施例7)

ヘビ革サンプル 15g について、実施例3と同様の装置を用い、同様の条件で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表5に示す。

15 上記表5からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、4.5wt %であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例3と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を行った。芳香性成分の原料は、実施例6と同様のローズマリーを使用し、充填量は

20 0.8g とした。

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を上記表7に示す。

上記表7からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は 0.24g であり、付着率は 0.7wt %であった。このことから、ヘビ革の皮革に香り

成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた皮革について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに洗濯堅牢度試験を行った。その試験結果を上記表 10 及び表 11 に示す。

5 上記表 10 及び表 11 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後におけるいずれの物性に関しても低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

(実施例 8)

ダチョウ革サンプル 15g について、実施例 3 と同様の装置を用い、同様の条件 10 で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表 5 に示す。

上記表 5 からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、4.0wt % であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

15 また、抽出処理後には、実施例 3 と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を行った。香り原料の成分としては、上記表 6 に示すようにヒノキの香り成分（サンファーム商事製の天然精油）を使用し、充填量は 1.0g とした。

実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量変化を上記表 7 に示す。

上記表 7 からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は 20 0.01g であり、付着率は 0.1wt % であった。他の皮革に比べて付加量は少なかつたが、ダチョウ革の皮革にも一応香り成分が注入されたものと推定される。

次に、得られた素材について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに洗濯堅牢度試験を行った。その試験結果を上記表 10 及び表 11 に示す。

25 上記表 10 及び表 11 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における伸び、液中熱収縮温度の各物性及び洗濯堅牢度に関して低下が認められず、良好な特性を維持しており、皮革の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与するこ

とができた。

一方、引張強さについては若干の低下が認められたが、引裂強さについては著しい向上が認められた。

(実施例 9)

5 兎の毛皮サンプル 15g について、実施例 3 と同様の装置を用い、同様の条件で抽出処理を行った。実験の前後における皮革の重量変化及び乾燥工程における抽出除去成分の量を上記表 5 に示す。

上記表 5 からも明らかなように、超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、3.7wt % であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例 3 と同様の装置及び同様の条件で香り付け処理を行った。香り原料の成分は、実施例 8 と同様のヒノキの香り成分を使用し、充填量は 1.0g とした。

実験の前後におけるそれぞれの毛皮の重量変化を上記表 7 に示す。

15 上記表 7 からも明らかなように、香り付け工程における重量増すなわち付加量は 0.18g であり、付着率は 0.4wt % であった。このことから、兎の毛皮に香り成分が好適に注入されたものと推定される。

次に、得られた毛皮について各種の物性試験、すなわち引張強さ、伸び、引裂強さ、液中熱収縮温度等の試験を行い、さらに洗濯堅牢度試験を行った。その試験結果を上記表 10 及び表 11 に示す。

上記表 10 及び表 11 からも明らかなように、抽出及び香り付け処理後における伸び、液中熱収縮温度の各物性、及び洗濯堅牢度に関して低下が認められず、良好な特性を維持しており、毛皮の持つ特性を損なうことなく、芳香性の機能を付与することができた。

25 一方、引張強さと引裂強さについては若干の向上が認められた。

(実施例 10)

本実施例は、加脂剤を注入する実施例である。製造装置は実施形態 15 に示した

装置を用いた。先ず始めに、加脂剤の注入効率を上げるために、皮原料に残存する不純物を除去する乾燥工程を実施した。操作方法として、原料の鹿皮サンプル 15g を容積 500ml の高圧セルに装填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20MPa 、温度 40°C で 3 時間保持した後、 3 時間、 1.5L/min の速度で二酸化炭素を流通させた。二酸化炭素の速度は、室温で大気圧下の二酸化炭素の単位時間あたりの流量であり、積算流量計を用いて測定した。流出流体を冷却してトラップし、着色した抽出物が得られた。続いて超臨界二酸化炭素中で 4 時間処理した後、背圧弁で大気に戻した。皮原料は完全に乾燥された。超臨界二酸化炭素中における乾燥率は、重量換算で 7 ～ 15% 前後であった（以下の実施例では w t % と略する）。その抽出物の成分は主として脂質であった。従って皮原料に残存する不純物としての脂質が好適に除去されたことが確認できた。

次に、この乾燥された皮原料の入った高圧セルをさらに真空ポンプで減圧し、加脂剤として、日本精化株式会社製のシンコリンMを 2ml 、芳香性成分として、サバンナ (Globa1. P. P. 製の天然ハーブ精油) を 0.3 ml 、吸引によって高圧セル中に充填した。その後、超臨界二酸化炭素を導入し、 20MPa 、 40°C で 3 時間保持した後、背圧弁を用いて 2 時間かけて減圧し大気圧にして皮原料を取り出した結果、皮に柔軟性がもどり、かつハーブの匂いがついていた。重量は結果として 5 w t % 増加した。この結果からも明らかのように、加脂剤と香り成分が好適に注入されたものと推定される。

尚、上記シンコリンMは、スルホン化した合成油を主成分とする淡色のアニオン性加脂剤で、 pH が 6.5 ～ 7.0 のものである。

#### （実施例 11）

牛革サンプル 15g を容積 500ml の高圧セルに装填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20MPa 、温度 40°C で 1 時間保持した後、 4 時間、 1.5L/min の速度で二酸化炭素を流通させた。二酸化炭素の速度は、室温で大気圧下の二酸化炭素の単位時間あたりの流量であり、積算流量計を用いて測定した。続いて、背圧弁を介して減圧し、大気圧まで戻した。実験の前後における皮原料の重

量減は、7.4wt %であった。その抽出物の成分は主として脂質であった。本実施例に於いても、乾燥工程を実施することによって不純物としての脂質が好適に除去されたことが確認できた。

次に、乾燥後の皮革とともに、加脂剤と香り原料を容積 500ml の高圧セルに装5 填し、液化二酸化炭素を高圧ポンプで高圧セルに導入し、圧力 20Mpa 、温度 40°C で3時間保持した後、2時間かけて、背圧弁を介して減圧し、大気圧まで戻した。加脂剤として日本精化株式会社製のシンコリンMを2ml、芳香成分としては、スイートオレンジ（サンファーム商事製の果皮圧搾精油）を使用し、充填量は 1.0g とした。

10 処理後の重量増すなわち付着率は約 4wt %であり、かつハープの匂いがついていた。このことから、牛革にも加脂剤と香り成分が好適に注入されたものと推定される。

(実施例 12)

豚革サンプル 15g について、実施例 10 と同様の装置を用い、同様の条件で処理15 を行った。超臨界二酸化炭素中における乾燥率は 12.8% と高いものであった。その抽出物の成分は主として脂質であった。本実施例に於いても、乾燥工程を実施することによって不純物としての脂質が好適に除去されたことが確認できた。

また、抽出処理後には、実施例 10 と同様の装置及び同様の条件で処理を行った。加脂剤は日本精化株式会社製のシンコリンMを2ml、香り原料の成分は実施例 2 と20 同様にスイートオレンジを使用し、充填量は 1.0g とした。処理後の重量増すなわち付加率は約 6wt % であった。さらにハープの匂いがついていることが確認できた。このことから、豚皮にも加脂剤と香り成分が好適に注入されたものと推定される。

(実施例 13)

25 羊皮サンプル 15g について、実施例 10 と同様の装置を用い、同様の条件で処理を行った。実験の前後における皮原料の乾燥率は 10.3% と高いものであった。その抽出物の成分は主として脂質であった。本実施例に於いても、乾燥工程を実施す

ることによって不純物としての脂質が好適に除去されたことが確認できた。また、抽出処理後には、実施例2と同様の装置及び同様の条件で処理を行った。加脂剤は日本精化株式会社製のシンコリンMを2ml、香り原料の成分は実施例2と同様にスイートオレンジを使用し、充填量は1.0gとした。

5 実験の前後におけるそれぞれの皮革の重量増加は約4wt%であり、かつハーブの匂いがついていた。このことから、羊皮に加脂剤と香り成分が好適に注入されたものと推定される。

(その他の実施例)

尚、上記実施例1乃至9では、芳香性成分を付与する場合について説明したが、  
10 芳香性成分に限らず、消臭性、薬効性、抗菌性、防黴性、及び防虫性を有する有効成分を付与することも可能である。

また、上記実施例10乃至13では、加脂剤として日本精化株式会社製のシンコリンMを用いたが、加脂剤の種類はこれに限定されるものではなく、同社製のシンコリンL、シンコリンZ-2、アニオールSS等も使用できる。特に、アニオールS  
15 Sは、シンコリンL、シンコリンL、シンコリンZ-2と併用して用いると、革の豊満性、柔軟性、肌触りの面において、よりよい効果を得ることができる。尚、アニオールSSは、脂肪物質をアニオン化した淡黄色ペースト状の合成加脂剤で、pHが6.5～7.0のものである。

また、他社の製品として、たとえばパラフィン系炭化水素の塩素化およびスルホ  
20 塩素化生成物、合成脂肪酸エステルおよびエステル油、鉱物油およびその他の石油化学製品等の市販の動物皮用合成加脂剤を用いることも可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分、又は加脂剤等の油脂成分を、高压流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させたことを特徴とする、  
5 皮革、毛皮等の皮製品加工用素材。
2. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分、又は加脂剤等の油脂成分を、高压流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させたことを特徴とする、  
皮革、毛皮等の皮製品。
- 10 3. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分を、高压流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させて製造することを特徴とする、皮革、毛皮等の皮製品加工用素材の製造方法。
4. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分を、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させる前に、その組織及び纖維内に残留する脂質、水分等の不純物を除去する  
15 請求項3記載の皮革、毛皮等の皮製品加工用素材の製造方法。
5. 高压流体を用いて不純物を除去する請求項4記載の皮革、毛皮等の皮品加工用素材の製造方法。
- 20 6. 高压流体を媒体として、皮の組織及び纖維内に加脂剤等の油脂成分を 浸透させて製造することを特徴とする皮革、毛皮等の皮製品加工用素材の製造方法。
7. 皮の鞣し工程における加脂工程で、皮の組織及び纖維内に加脂剤を浸透させる  
25 請求項6記載の皮革、毛皮等の皮製品加工用素材の製造方法。
8. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分を、高压流体を媒体として、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させて製造することを特徴とする皮革、毛皮等の皮製品の製造方法。

9. 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分を、動物の皮の組織及び纖維内に浸透させる前に、その組織及び纖維内に残留する脂質、水分等の不純物を除去する請求項8記載の皮革、毛皮等の皮製品の製造方法。
- 5 10. 高圧流体を用いて不純物を除去する請求項9記載の皮革、毛皮等の皮製品の製造方法。
11. 高圧流体を媒体として、皮の組織及び纖維内に加脂剤等の油脂成分を浸透させて製造することを特徴とする皮革、毛皮等の皮製品の製造方法。
12. 皮の鞣し工程における加脂工程で、皮の組織及び纖維内に加脂剤を浸透させる
- 10 請求項11記載の皮革、毛皮等の皮製品の製造方法。

(19) 世界知的所有權機關  
國際事務局



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width. It is used for document tracking and identification.

(43) 国際公開日  
2003年11月13日 (13.11.2003)

PCT

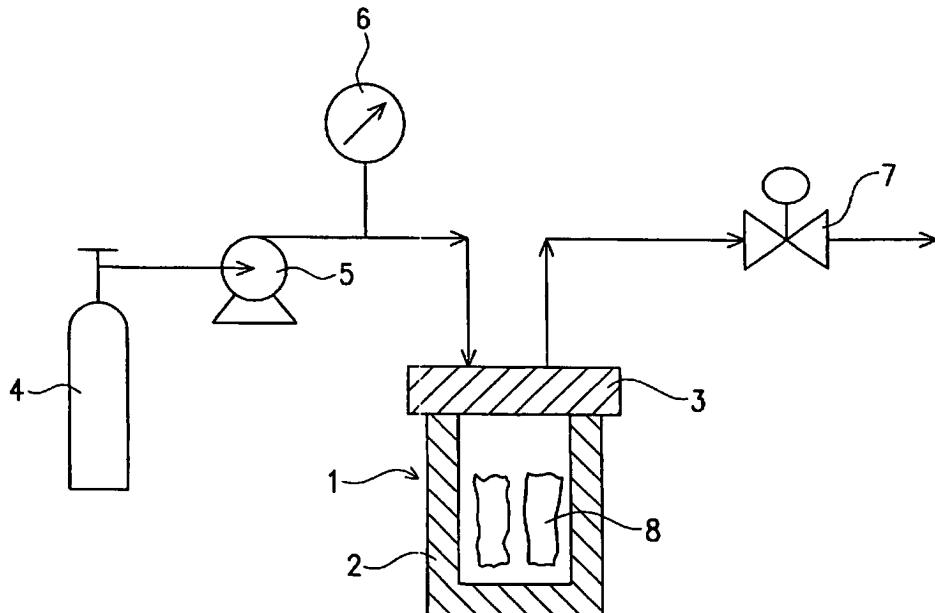
(10) 国際公開番号  
WO 03/093513 A1

(51) 国際特許分類7:	C14C 9/00, D06M 23/00		(71) 出願人 および
(21) 国際出願番号:	PCT/JP03/05567		(72) 発明者: 南浦 正起 (MINAMIURA,Masaki) [JP/JP]; 〒769-2602 香川県 東かがわ市 川東 3 1 6 - 1 Kagawa (JP).
(22) 国際出願日:	2003 年 5 月 1 日 (01.05.2003)		(72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語:	日本語		(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森吉 寿 (MORIYOSHI,Takashi) [JP/JP]; 〒761-0301 香川県 高松市林町 2 2 1 7 - 4 3 財団法人かがわ産業支援財団高温高圧流体技術研究所内 Kagawa (JP). 加藤 俊作 (KATOH,Shunsaku) [JP/JP]; 〒761-0301 香川県 高松市林町 2 2 1 7 - 4 3 財団法人かがわ産業支援財団高温高圧流体技術研究所内 Kagawa (JP). 中西 危 (NAKANISHI,Tsutomu) [JP/JP]; 〒761-0301 香川県 高松市林町 2 2 1 7 - 4 3 財団法人かがわ産業支援財団高温高圧流体技術研究所内 Kagawa (JP). 尾尾 一幸 (ORO,Kazuyuki) [JP/JP]; 〒761-0301 香川県 高松市林町 2 2 1 7 - 4 3 財団法人かがわ産業支援財団高温高圧流体技術研究所内 Kagawa (JP).
(26) 国際公開の言語:	日本語		
(30) 優先権データ:			
特願2002-130848	2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002)	JP	
特願 2002-312965			
	2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002)	JP	
特願 2002-378139			
	2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)	JP	

/ 繩葉有 /

(54) Title: MATERIAL SUCH AS HIDE, SKIN, LEATHER OR FUR FOR USE IN MANUFACTURING LEATHER PRODUCT, LEATHER PRODUCT, METHOD FOR PREPARING SAID MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING LEATHER-PRODUCT

(54) 発明の名称: 皮革、毛皮等の皮製品加工用素材、皮製品、並びにその皮製品加工用素材及び皮製品の製造方法



WO 03/093513 A1

**(57) Abstract:** A material such as hide, skin, leather or fur for use in manufacturing a leather product, characterized in that it comprises at least one effective component of a fragrant component, a deodorant component, a medical component, an antibacterial component, a mildew proofing component and a moth proofing component, or an oil or fat component such as a fatliquoring agent which has been allowed to penetrate into the inside of a structure of a hide or skin and a fiber of an animal by using a high pressure fluid as a medium.

〔続葉有〕



町 2217-43 財団法人かがわ産業支援財団高温  
高圧流体技術研究所内 Kagawa (JP).

(74) 代理人: 藤本 昇, 外(FUJIMOTO,Noboru et al.); 〒  
542-0081 大阪府 大阪市中央区 南船場 1丁目 15番  
14号 堀筋稻畠ビル 2階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイド」を参照。

(57) 要約: 芳香性成分、消臭性成分、薬効性成分、抗菌性成分、防黴性成分、若しくは防虫性成分のうちの少なくとも1つの有効成分、又は加脂剤等の油脂成分を、高圧流体を媒体として、動物の皮の組織及び繊維内に浸透させたことを特徴とする、皮革、毛皮等の皮製品加工用素材。